

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2990646号

(45)発行日 平成11年(1999)12月13日

(24)登録日 平成11年(1999)10月15日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 83/08

C 0 8 L 83/08

C 0 8 K 5/54

C 0 8 K 5/54

C 0 8 L 71/02

C 0 8 L 71/02

83/05

83/05

83/07

83/07

請求項の数 2 (全 21 頁)

(21)出願番号

特願平7-27296

(22)出願日

平成7年(1995)1月23日

(65)公開番号

特開平8-199070

(43)公開日

平成8年(1996)8月6日

審査請求日

平成9年(1997)4月22日

(73)特許権者 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者

佐藤 伸一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電
子材料技術研究所内

(72)発明者

小池 則之

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社 シリコン電
子材料技術研究所内

(74)代理人

弁理士 小島 隆司

審査官 ▲吉▼澤 英一

最終頁に続く

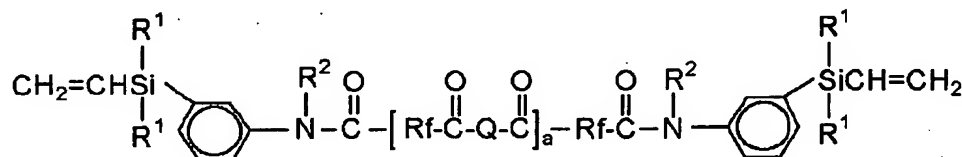
(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】

* ッ素アミド化合物、

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で示される含フ*

【化1】

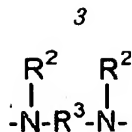


... (1)

【但し、式中R¹は置換又は非置換の一価炭化水素基、
R²は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、
Qは下記一般式(2)又は下記一般式(3)で示される

基

【化2】



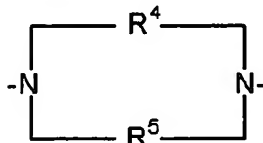
4

... (2)

(但し、式中 R^3 は結合途中に酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の 1 種又は 2 種以上を介在させてもよい置換*

*又は非置換の二価炭化水素基を示す。)

【化 3】



... (3)

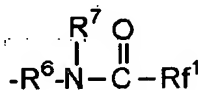
(但し、式中 R^4 及び R^5 はそれぞれ置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)、 Rf は二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロポリエーテル基であり、 a は 0 以上の整数である。]

(B) 一分子中に一個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基、一価のパーフルオロアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフルオロアルキレン基を有し、且つ二個以上のヒドロシリル基を有する含フッ素オルガノ水素シロキサン、

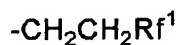
※ 20

※ (C) 触媒量の白金族化合物を含有する組成物であって、上記 (B) 成分の量は該組成物中の脂肪族不飽和基 1 モルに対し、ヒドロシリル (Si-H) 基が 0.5 ~ 5 モルとなる量であることを特徴とする硬化性組成物。

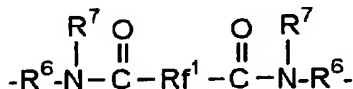
【請求項 2】 (B) 成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンが、下記式 (i) ~ (iv) で示されるいずれかの有機基を分子中に少なくとも 1 個有するものである請求項 1 記載の硬化性組成物。



... (i)



... (ii)



... (iii)



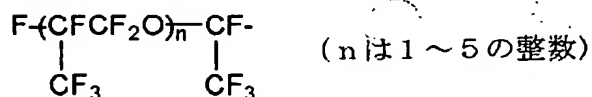
... (iv)

(式中、 R^6 は、炭素数 1 ~ 10 の二価炭化水素基、 R^7 は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の一価炭化水素基、 Rf^1 は、式 (i)、(ii) の場合、

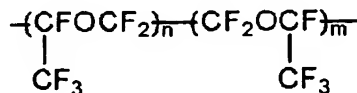
★であり、式 (iii)、(iv) の場合、 $\text{-C}_m\text{F}_{2m+1}\text{-}$ (m は 1 ~ 20 の整数) 又は

$\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{-}$ (m は 1 ~ 20 の整数) 又は

40



★



($m+n$ は 2 ~ 100 の整数)

である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、室温で放置しあるいは加熱することによって容易に硬化し、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性及び低温特性に優れるのみならず透湿性にも

50

5

優れる硬化物を与える硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来より、含フッ素有機化合物のポリマーと架橋剤を主成分とする硬化性含フッ素エラストマー組成物は、各種分野で使用されている。

【0003】しかし、従来、上市されている含フッ素エラストマー組成物より得られる硬化物には、ゴム材料としての耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性をいずれも十分満足し得るものはなかった。例えば、フッ素ゴムは低温特性に劣り、液状化は不可能であり、シリコンゴムは耐薬品性及び耐溶剤性に劣る材料である。また、両者の性能を合わせ持つゴム材料として開発されたフロロシリコンゴムは耐薬品性及び極性溶剤に対する耐溶剤性が不十分であった。

【0004】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性及び低温特性に優れるのみならず透湿性にも優れる硬化物を与える含フッ素アミド化合物と含フッ素オルガノ水素シロキサンとを主成分とする硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0005】

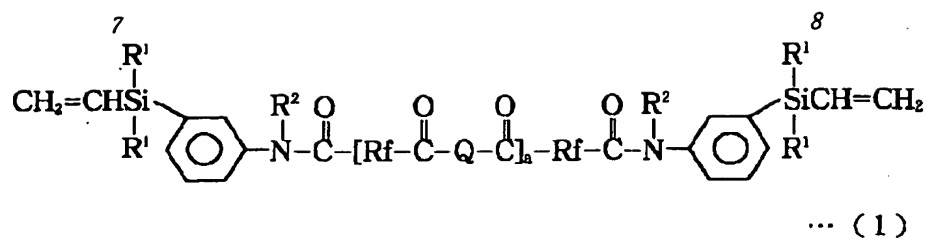
6

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)で示される含フッ素アミド化合物に下記の含フッ素オルガノシロキサンを架橋剤、鎖長延長剤として配合し、白金族化合物を触媒として添加することにより、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性及び低温特性に優れるのみならず透湿性にも優れる硬化物を与える硬化性組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0006】従って、本発明は、(A)下記一般式(1)で示される含フッ素アミド化合物、(B)一分子中に一個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基、一価のパーフルオロアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフロロアルキレン基を有し、且つ二個以上のヒドロシリル基を有する含フッ素オルガノ水素シロキサン、(C)触媒量の白金族化合物を含有する組成物であって、上記(B)成分の量は該組成物中の脂肪族不飽和基1モルに対し、ヒドロシリル(Si-H)基が0.5~5モルとなる量であることを特徴とする硬化性組成物を提供する。

20 【0007】

【化4】



[但し、式中 R^1 は置換又は非置換の一価炭化水素基、 R^2 は水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、 Q は下記一般式 (2) 又は下記一般式 (3) で示される基



(但し、式中 R^3 は結合途中に酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の 1 種又は 2 種以上を介在させてもよい置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)



(但し、式中 R^4 及び R^5 はそれぞれ置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)、

Rf は二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロポリエーテル基であり、 a は 0 以上の整数である。]

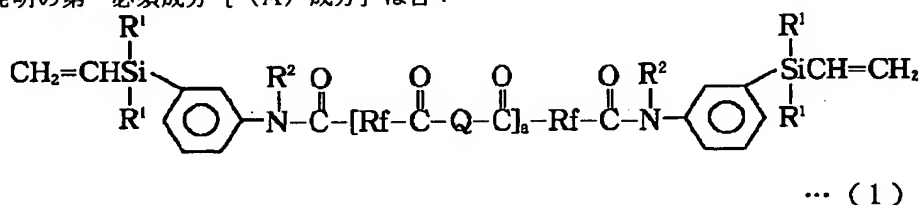
【0008】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の硬化性組成物は、主剤のベースポリマーとして上記式 (1) の含フッ素アミド化合物、その架橋剤乃至は鎖長延長剤としての含フッ素オルガノ水素シロキサン及び触媒としての白金族化合物を含有するものである。

【0009】本発明の第一必須成分 [(A) 成分] は含 *

* フッ素アミド化合物であり、この (A) 成分の含フッ素アミド化合物は、下記一般式 (1) で示されるものである。

【0010】

【化 5】

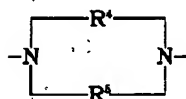
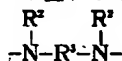


【0011】ここで、上記式 (1) 中の R^1 としては、炭素数 1~10、特に 1~8 の、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く、置換又は非置換の一価炭化水素基が好適であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、1-tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、ビニル

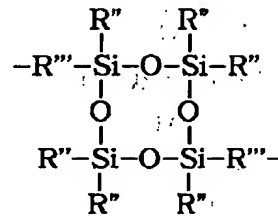
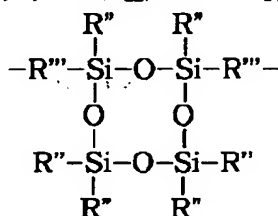
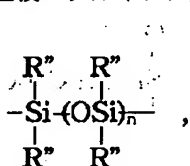
基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラールキル基、あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3,

3-ノナフルオロヘキシル基等のフッ素置換アルキル基などが挙げられる。

【0012】次に、 R^2 としては、水素原子又は前記 R^1 として例示したものと同様の炭素数1~10、特に1~8の、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く、置換又は非置換の一価炭化水素基が好適であり、一価炭化水素基としては、 R^1 と同様の基を挙げることができ、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリール基等のアルケニル基、フェニル基、トリ*10



【0015】上記式(2)中の R^2 は前記と同様であり、 R^3 としては、置換又は非置換の二価炭化水素基であれば特に限定されないが、炭素数1~20、特に2~10の二価炭化水素基が好適であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、あるいはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基の※



(但し、 R'' は前記 R^1 、 R^2 として例示したものと同様の炭素数1~8のアルキル基又はアリール基、 R''' は前記 R^3 として例示したものと同様の炭素数1~6のアルキレン基又はアリーレン基であり、 $n=0\sim10$ 、特に0~5の整数である。)

*ル基等のアリール基、あるいはこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル基等のフッ素置換アルキル基などが挙げられる。

【0013】また、上記式(1)においてQは下記一般式(2)又は一般式(3)で示される基である。

【0014】

【化6】

... (2)

... (3)

※組み合わせなどが例示される。

【0016】また、 R^3 は結合の途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子の1種又は2種以上を含んでも良い。この場合、酸素原子は $-O-$ 、窒素原子は $-NR'-$ (R' は水素原子又は炭素数1~8、特に1~6のアルキル基又はアリール基である)として介在することができ、またケイ素原子は、例えば下記の基のように直鎖状又は環状のオルガノシロキサンを含有する基あるいはオルガノシリレン基として介在することができる。

【0017】

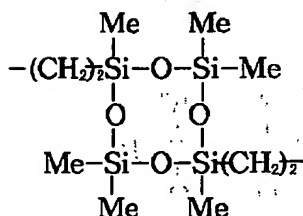
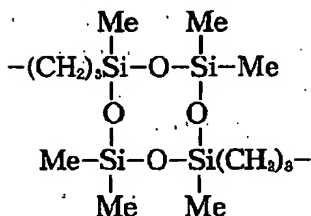
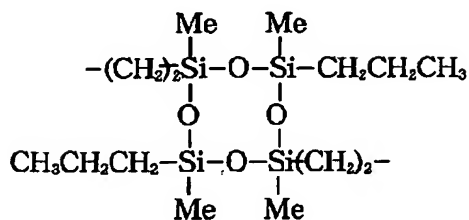
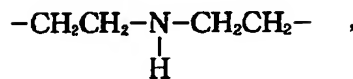
【化7】

このような基としては、下記の基を例示することができる。

【0018】

【化8】

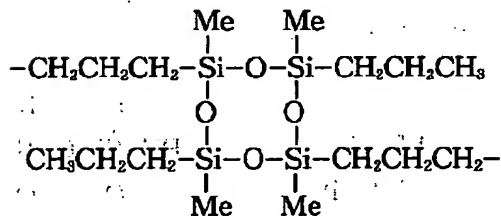
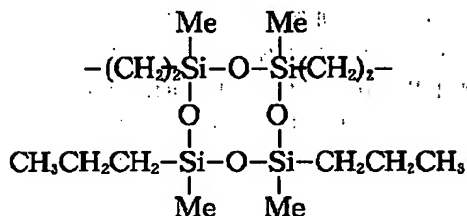
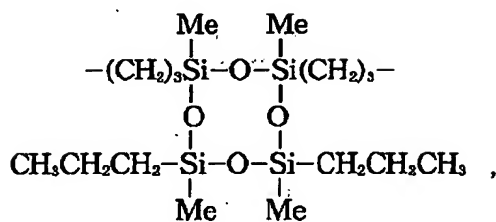
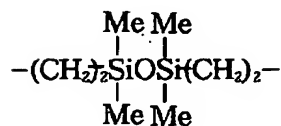
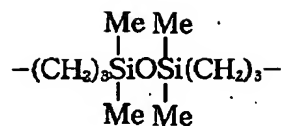
11



(Meはメチル基を示す。)

【0019】更に、上記式(3)中の R^4 及び R^5 としては、炭素数1~10、特に2~6の置換又は非置換の二価炭化水素基が好適であり、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、あるいはこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基などが例

12



示される。

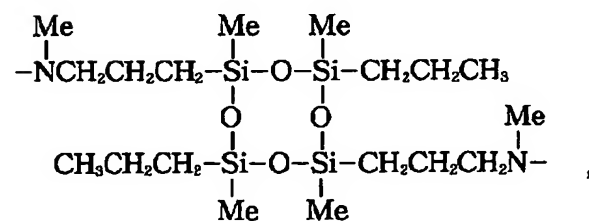
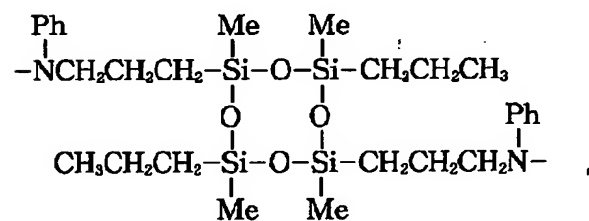
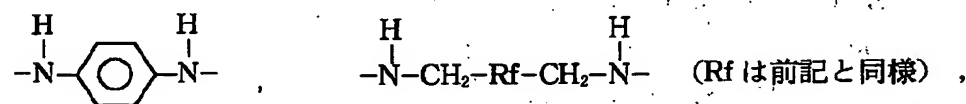
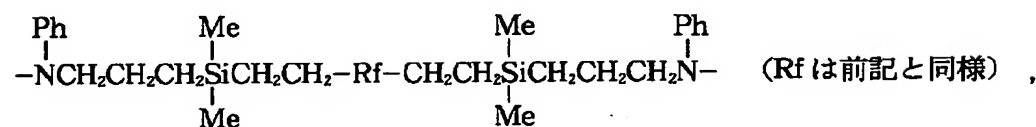
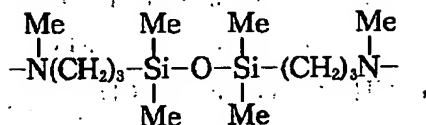
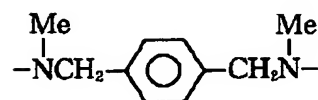
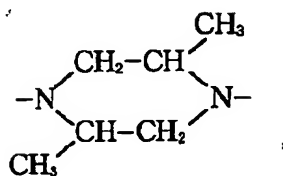
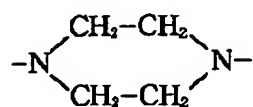
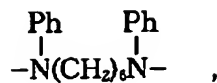
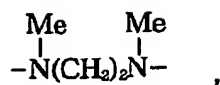
【0020】上記式(2)又は式(3)により示される式(1)中のQとして具体的には下記の基が例示される。なお、以下の化学式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

【0021】

【化9】

13

14

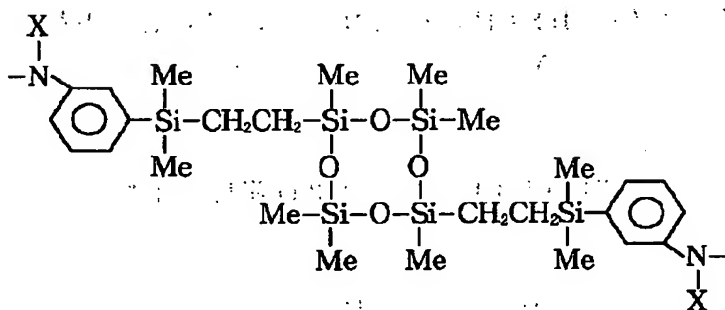
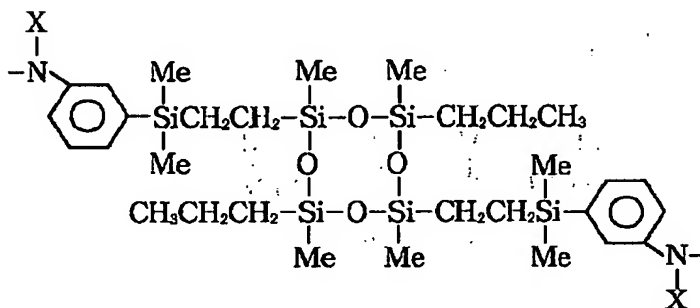
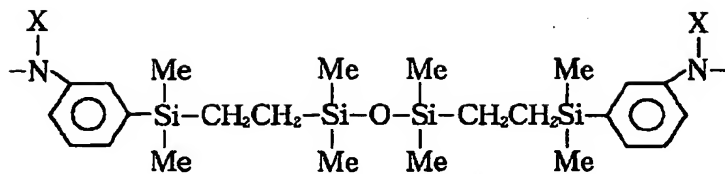


【0022】

【化10】

15

16



(Xは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【0023】また、式(1)においてR_fは二価パーフルオロアルキレン基又は二価パーフルオロポリエーテル基であり、特に二価パーフルオロアルキレン基としては

-C_mF_{2m}-

(但し、m=1~10、好ましくは2~6である。)で

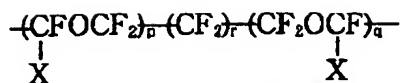
示されるものが好ましく、二価パーフルオロポリエーテル基としては下記式で示されるものが好ましい。

【0024】

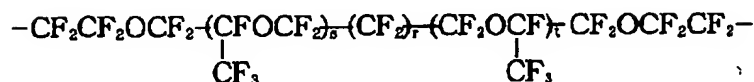
【化11】

17

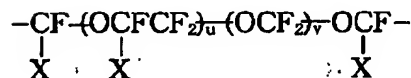
18



(XはF又はCF₃基、p,q,rはそれぞれp ≥ 1、q ≥ 1、2 ≤ p + q ≤ 200、特に2 ≤ p + q ≤ 110、0 ≤ r ≤ 6の整数)



(r,s,tはそれぞれ0 ≤ r ≤ 6、s ≥ 0、t ≥ 0、0 ≤ s + t ≤ 200、特に2 ≤ s + t ≤ 110の整数)



(XはF又はCF₃基、u,vはそれぞれ1 ≤ u ≤ 20、1 ≤ v ≤ 20の整数)



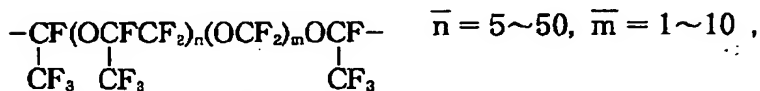
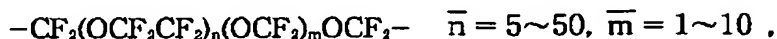
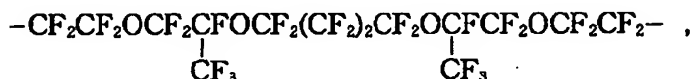
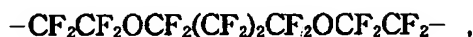
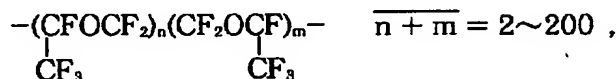
(wは1 ≤ w ≤ 100の整数)

R fとして具体的には、下記のもの为例示される。

* 【化12】

【0025】

*



【0026】なお、上記式(1)においてaは0以上の整数であり、従って、式(1)の含フッ素アミド化合物は1分子中に二価パーフルオロアルキレン基又は二価パーフルオロポリエーテル基を1個以上含むものであるが、aは好ましくは0 ~ 10、特に1 ~ 6の整数である。

【0027】本発明においては、上記(A)成分の含フ

ッ素アミド化合物として、粘度(25℃、以下同様)が数十c sの低粘度ポリマーから固形の生ゴム状のポリマーまで使用することができるが、取り扱いやすさの点からは、例えば熱加硫ゴム用としては生ゴム状のポリマーが、また、液状ゴム用には粘度が100 ~ 100000 c s程度のポリマーが好適に使用される。低粘度すぎると得られる硬化物がエラストマーとしての伸びが小さく

19

20

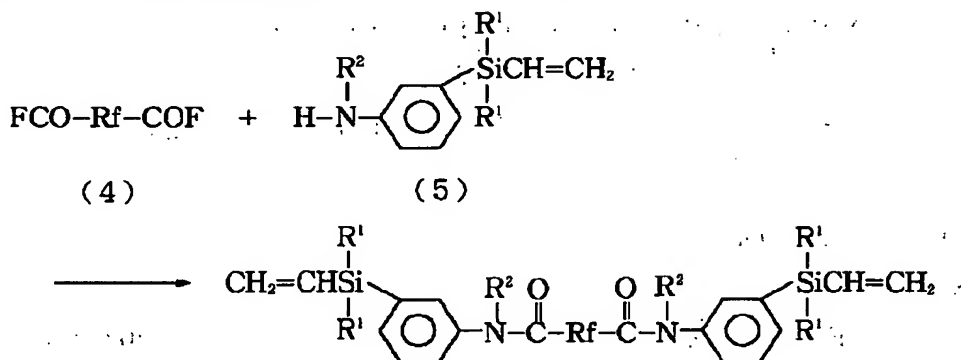
なり、バランスのとれた物性が得られない場合が生じる。

【0028】上記式(1)の含フッ素アミド化合物は、下記の方法により得ることができる。即ち、上記式(1)においてaが0である含フッ素アミド化合物は、例えば下記一般式(4)で示される両末端に酸フロライ*

*ド基を有する化合物と下記一般式(5)で示される一級あるいは二級アミン化合物とをトリメチルアミン等の受酸剤の存在下で反応させることにより合成することができる。

【0029】

【化13】



(R¹, R², R_fは上記と同様の意味を示す。)

【0030】更に、上記式(1)においてaが1以上の整数となる含フッ素アミド化合物は、例えば上記式※20



(Qは上記と同様の意味を示す。)で示されるジアミン化合物とを受酸剤の存在下で反応させ、更に上記式(5)で示される一級あるいは二級アミン化合物を反応させることにより合成することができる。

【0031】この場合、式(4)の両末端に酸フロライド基を有する化合物と式(5)の一級あるいは二級アミン化合物との仕込量の比率は、特に限定されるものではないが、モル換算で式(4)の化合物の仕込量(a)と式(5)の化合物の仕込量(b)との比率(a)/(b)を0.1~1.2mol/mol、特に0.2~0.5mol/molとすると好適である。

【0032】また、上記式(4)の化合物の仕込量(a)と式(6)の化合物の仕込量(c)とは、モル換算で(a)を(c)より少なくしない限り、特に限定されるものではない。式(1)中の繰り返し単位aは、

(a)/(c)を調整することにより目的に応じた適宜な値にすることができ、(a)/(c)を大きくすれば比較的分子量の小さなポリマーを合成することができ、★

※(4)に示される両末端に酸フロライド基を有する化合物と下記一般式(6)



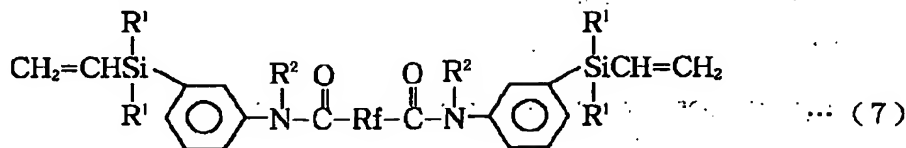
★(a)/(c)の値を1に近づければ分子量の大きなポリマーを合成することができる。

【0033】上記反応の条件は、特に制限されないが、20~100℃で1~8時間、好ましくは20~50℃で2~4時間反応させることが好ましい。

【0034】なお、式(1)の含フッ素アミド化合物において、Qがケイ素原子を介在するものである含フッ素アミド化合物は、例えばビニル基、アリル基等の脂肪族不飽和基を有する一級あるいは二級アミン化合物として例えば式(5)のアミン化合物を使用して上記反応により例えば下記一般式(7)で示される両末端にビニル基を有する化合物を合成し、これと例えば下記一般式(8)で示される、分子中にヒドロシリル基を2個有するオルガノシロキサン化合物とを付加反応触媒の存在下で反応させることにより合成することができる。

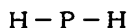
【0035】

【化14】



(但し、式中R¹, R², R_fは前記と同様の意味を示す。)

☆【0036】



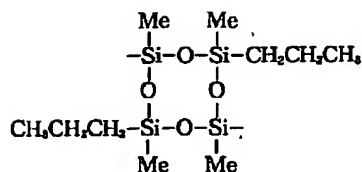
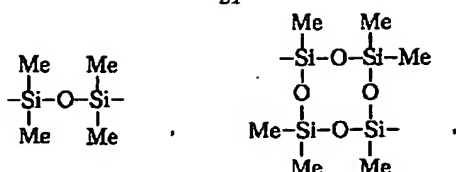
... (8)

但し、式中Pはシロキサン結合を有する二価の有機基であり、具体的には下記の基が例示される。

【化15】

【0037】

21

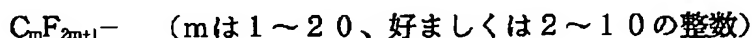


【0038】この反応で上記式(7)で示される両末端にビニル基を有する化合物と式(8)の化合物との仕込量との比率は、モル換算で式(7)の化合物の仕込量(d)を式(8)の化合物の仕込量(e)より多くしなくてはならないが、その比率(d)/(e)は最大で2である。即ち、 $1 < (d)/(e) \leq 2$ である。

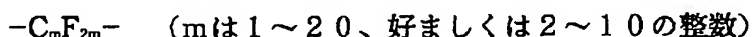
【0039】なお、(d)/(e)を大きくすれば比較的分子量の小さなポリマーを合成することができ、(d)/(e)の値を1に近づければ分子量の大きなポリマーを合成することができる。

【0040】この場合、上記触媒としては周期表第V I I族元素又はその化合物、例えば塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸(米国特許第3220972号参照)、塩化白金酸とオレフィンとの錯体(米国特許第3159601号、同第3159662号、同第3775*

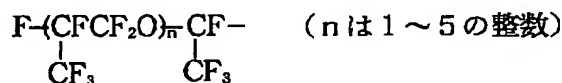
一価のパーフルロアルキル基:



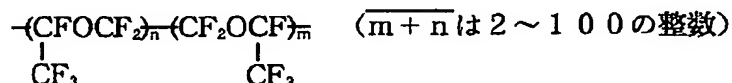
二価のパーフルロアルキレン基:



一価のパーフルロオキシアルキル基:



二価のパーフルロオキシアルキレン基:



【0044】この含フッ素オルガノ水素シロキサンとしては、環状でも鎖状でもよく、更に三次元網状でもよく、特にケイ素原子に結合した一価の置換基として下記一般式で示されるパーフルオロアルキル基、パーフルロアルキルエーテル基あるいはパーフロロアルキレン基

22

*452号参照)、白金黒又はパラジウム等をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させたもの、ロジウム-オレフィン錯体、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(ウィルキンソン触媒)等を使用し得、その添加量は触媒量とすることができる。上記の錯体はアルコール系、ケトン系、エーテル系、炭化水素系の溶剤に溶解して使用することが好ましい。

【0041】また、上記反応の条件は、50~150℃、好ましくは80~120℃で2~4時間反応させることが好ましい。

10

【0042】次に、本発明の第二必須成分〔(B)成分〕は含フッ素オルガノ水素シロキサンであり、上記含フッ素アミド化合物の架橋剤、鎖長延長剤として働くものである。この(B)成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンは、一分子中に一個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基、一価のパーフルオロアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフロロアルキレン基を有し、且つ二個以上、好ましくは3個以上のヒドロシリル基、即ちSi-H基を有するものであれば良い。このパーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキレン基、パーフロロアルキレン基としては、特に下記一般式で示されるものを挙げるができる。

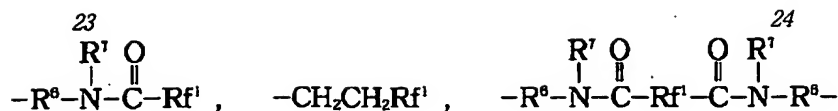
【0043】

【化16】

を含有する一価の有機基を分子中に少なくとも1個有するものを挙げるができる。

【0045】

【化17】



【0046】ここで、 R^6 はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基などの好ましくは炭素数1~10、特に2~6の二価炭化水素基、 R^7 は水素原子あるいは前記した R^2 と同様の好ましくは炭素数1~8、特に1~6の一価炭化水素基、 Rf^1 は前記一般式で挙げた一価のパーフルオロアルキル基、一価のパーフルオロオキシアルキル基、二価のパーフルオロオキシアルキレン基又は二価のパーフロロアルキレン基である。

【0047】また、この(B)成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンにおける一価又は二価の含フッ素置換基、即ちパーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロオキシアルキレン基あるいはパーフロロアルキレン基を含有する一価の有機基以外の

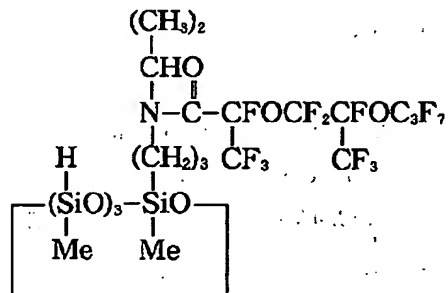
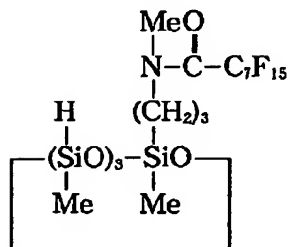
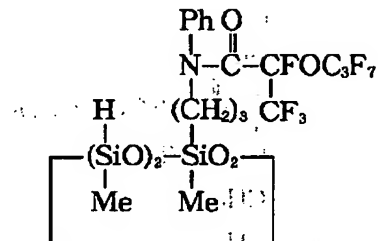
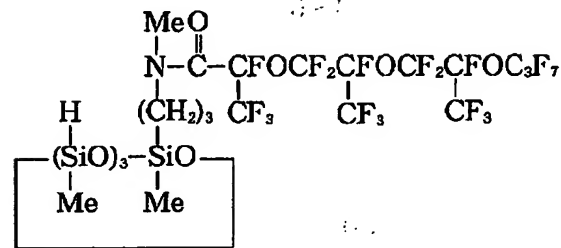
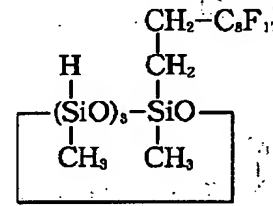
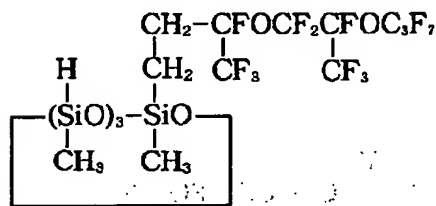
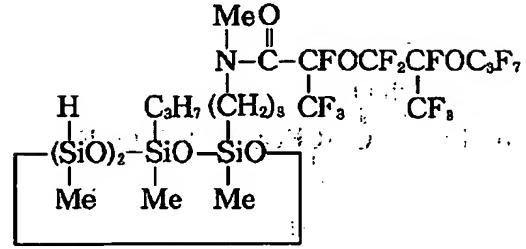
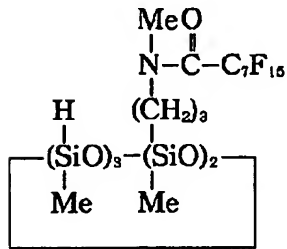
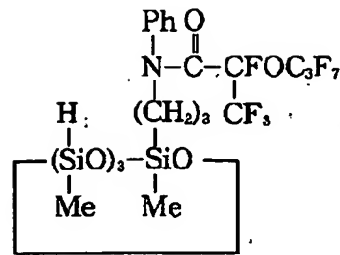
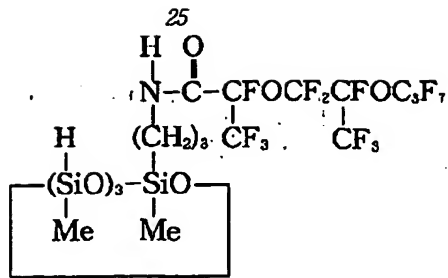
ケイ素原子に結合した一価の置換基としては、前記した R^2 と同様の好ましくは脂肪族不飽和結合を含まない炭素数1~10、特に1~8の一価炭化水素基が挙げられる。

【0048】この含フッ素オルガノ水素シロキサンにおける分子中のケイ素原子数はこれに限られるものではないが、通常2~60、好ましくは4~30程度のものが挙げられる。

【0049】このような含フッ素オルガノ水素シロキサンとしては、例えば下記の化合物が挙げられ、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。なお、これらの化合物は、単独で使用しても良く、併用しても良い。

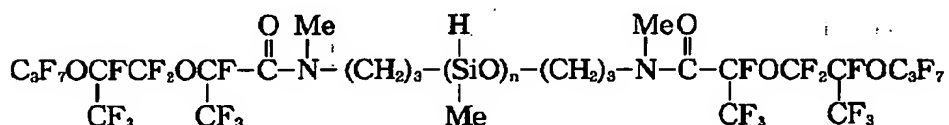
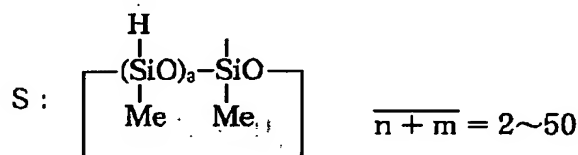
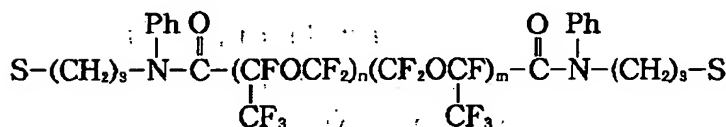
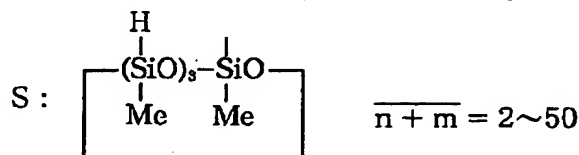
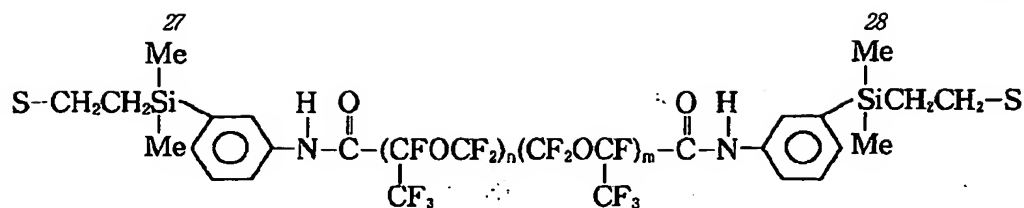
【0050】

【化18】

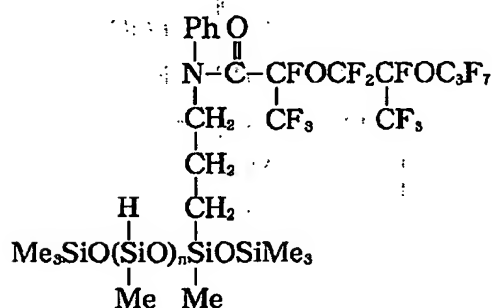


【0051】

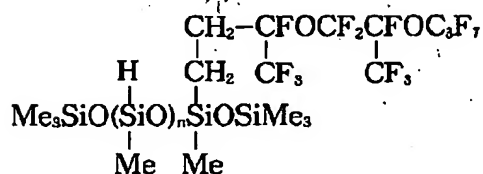
【化19】



$$\overline{n} = 3 \sim 50$$



$$\overline{n} = 3 \sim 50$$



$$\overline{n} = 3 \sim 50$$

【0052】なお、本発明の硬化性組成物は、第二必須成分の含フッ素オルガノ水素シロキサンとして第一必須成分の含フッ素アミド化合物と相溶するものを使用することにより、均一な硬化物を得ることができる。

【0053】上記（B）成分の配合量は組成物全系、特に（A）成分中に含まれるビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基 1 モルに対し（B）成

分中のヒドロシリル基、即ち Si-H 基を、好ましくは 0.5～5 モル、より好ましくは 1～2 モル供給する量である。0.5 モル未満では架橋度合いが不十分になり、5 モル以上では鎖長延長が優先し硬化が不十分となったり、発泡したり、耐熱性、圧縮永久歪特性等を悪化させる場合がある。なお、この（B）成分の（A）成分に対する配合量は、通常、（A）成分 100 重量部に対

して0.1~50重量部の範囲とすることもできる。

【0054】更に、本発明の第三必須成分〔(C)成分〕である白金族化合物は、上記含フッ素アミド化合物と上記含フッ素オルガノ水素シロキサンとの付加反応（ヒドロシリル化）用触媒であり、硬化促進剤として作用する。この白金族化合物は一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手しやすい白金化合物がよく用いられる。

【0055】白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金／シリカ又はアルミナ又はカーボン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。白金化合物以外の白金族化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えばRhCl(PPh₃)₃、RhCl(CO)(PPh₃)₂、RhCl(C₂H₄)₂、Ru₃(CO)₁₂、IrCl(CO)(PPh₃)₂、Pd(PPh₃)₄等を例示することができる。

【0056】これらの触媒の使用にあたっては、それが固体触媒であるときには固体状で使用することも可能であるが、より均一な硬化物を得るために塩化白金酸や錯体を適切な溶剤に溶解したものを第一成分の含フッ素アミド化合物に相溶させて使用することが好ましい。

【0057】これらの触媒の使用量は、特に制限するものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るためには、硬化性組成物全量に対して1~1000ppm（白金族換算）、より好ましくは10~500ppm（同上）程度の範囲とするのが良い。

【0058】なお、本発明の硬化性組成物には、その実用性を高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。具体的には、硬化性組成物の硬化速度を制御する目的で加えるCH₂=CH(R)SiO単位（式中、Rは水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基である。）を含むポリシロキサン（特公昭48-10947号公報参照）及びアセチレン化合物（米国特許第3445420号及び特公昭54-3774号公報参照）、さらに重金属のイオン性化合物（米国特許第3532649号参照）等を例示することができる。

【0059】これらの添加剤を添加した場合において、含フッ素オルガノ水素シロキサンの配合量は、(A)成分に加えてこれら添加剤の配合量をも考慮して決定され、上述したように、全組成物中のビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基1モルに対してSi-H基を0.5~5モル存在させる必要がある。

【0060】更に、本発明の硬化性組成物には、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率の低下、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性あるいは機械的強度を向上させたり、ガス透過率を下げる目的で充填剤を添加しても良く、例えばヒュームドシリカ、石英粉末、ガラス繊維、カーボン、酸化鉄、酸化チタン及び酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩を挙げることができ、更に必要に応じて適当な顔料、染料あるいは酸化防止剤を添加することも可能である。

【0061】本発明の硬化性組成物の製造方法は特に制限されず、上記成分を練り合わせるにより製造することができる。製造された硬化性組成物は、第一必須成分の含フッ素アミド化合物の官能基、第三必須成分の触媒の種類により室温硬化も可能であるが、100~150℃にて数分から数時間程度の時間で硬化させることが好ましい。

【0062】なお、本発明の硬化性組成物を使用するに当たり、その用途、目的に応じて該組成物を適当なフッ素系溶剤、例えばメタキシレンヘキサフロライド、フロリナート等に所望の濃度に溶解して使用しても良い。

【0063】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、種々の用途に利用することができる。即ち、本発明の硬化性組成物により得られる硬化物は、フッ素含有率が高いため、耐溶剤性、耐薬品性に優れ、また、透湿性も低く、しかも低表面エネルギーを有するため離型性、撥水性に優れており、耐油性を要求される自動車用ゴム材料、テント膜材料、シーラント、成形部品、押出部品、被覆材料、複写機ロール材料、電気用防湿コーティング材料等として有効に使用することができる。

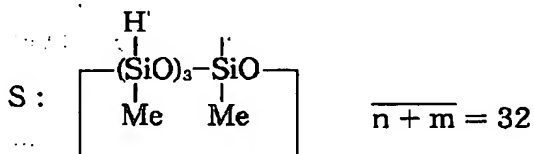
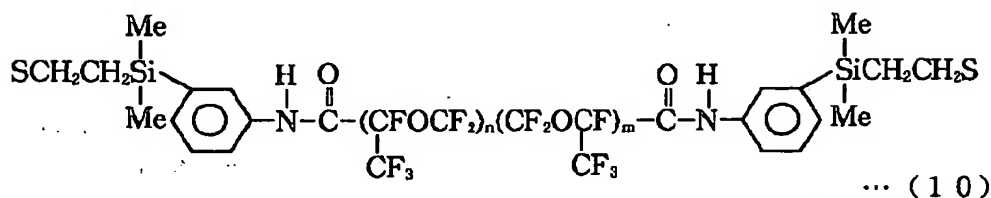
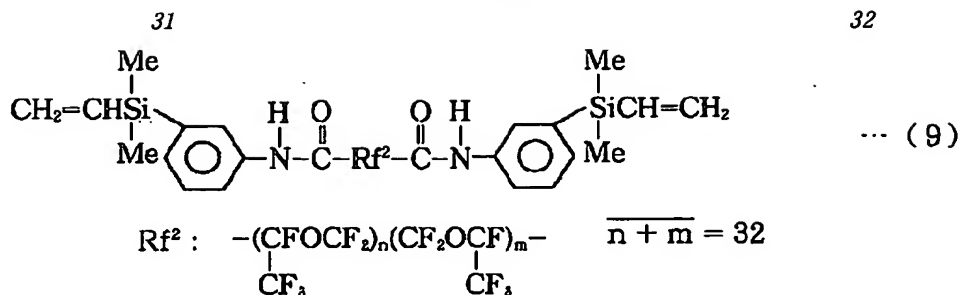
【0064】

【実施例】以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、以下においてMeはメチル基を示す。

【0065】【実施例1】下記式(9)で示されるポリマー（粘度9500cs、平均分子量5720、ビニル基量0.035モル/100g）100重量部にトリメチルシロキシ基で処理された比表面積200m²/gの煙霧質シリカ10重量部を加え、混合、熟処理した後、三本ロールミル上にて混合し、更に、下記式(10)で示される含フッ素環状水素シロキサン45.0重量部、塩化白金酸をCH₂=CHSiMe₂OSiMe₂CH=CH₂で変性した触媒のトルエン溶液（白金濃度1.0重量%）0.2重量部を加え、混合した。

【0066】

【化20】



【0067】これを減圧下で脱泡し、2mm厚の長方形の枠に置き、再び空気抜きをし、120kg/cm²、150℃で10分間プレス硬化した。試験片を硬化した試料から切り取り、JIS-K6301に準じて物性を測定したところ、以下に示す結果を得た。

【0068】

硬さ (JIS-A) 46
伸び (%) 240

20*引っ張り強さ (kgf/cm²) 59

(JIS-A: JIS K6301に規定のA型スプリング式硬さ試験機を使用して測定)。

【0069】次に、上記試験片を用いて、耐熱性、耐薬品性、溶剤膨潤性、低温特性及び透湿性を測定した。それらの結果を表1、表2、表3、表4及び表5に示す。

【0070】

【表1】

耐熱性

		初 期	3 日	7 日
200℃	硬 さ (JIS-A)	46	51 (+5)	48 (+2)
	伸 び (%)	240	160 (-33)	140 (-42)
	引 張 強 さ (kgf/cm ²)	59	44 (-25)	43 (-27)
	加 熱 減 量 (%)	—	1.1	1.2
250℃	硬 さ (JIS-A)	46	43 (+3)	42 (-4)
	伸 び (%)	240	140 (-42)	120 (-50)
	引 張 強 さ (kgf/cm ²)	59	31 (-47)	27 (-54)
	加 熱 減 量 (%)	—	2.5	4.5

() 内は、伸び、引張強さについては初期値に対する増減のパーセント、硬さについてはポイント数の増減を示す。

【0071】

【表2】

耐薬品性 (ゴム硬度の変化)

	硬 度	表 面 状 態
初期	46	—
塩塩酸	55 (+9)	変 化 な し
塩硫酸	48 (+2)	劣 化
40%水酸化カリウム水溶液	53 (+7)	変 化 な し

() 内はポイント数の増減を示す。

劣化条件: 20℃, 3日

【0072】

* * 【表3】

溶剤膨潤性 (体積変化率 (%))

溶 剤	組 成 物 I	バイトンGFLT ¹⁾	FE61 ²⁾
ガソリン	+ 10	+ 5	+ 42
メタノール	+ 1	+ 16	+ 1
クロロホルム	+ 9	+ 12	+ 23
アセトン	+ 8	+ 148	+ 177
トルエン	+ 1	+ 10	+ 30
IPA	+ 4	+ 1	+ 1
アセトニトリル	+ 0	+ 46	+ 3
MEK	+ 13	+ 150	+ 194
酢酸エチル	+ 14	+ 150	+ 172
THF	+ 18	+ 149	+ 204
n-ヘキサン	+ 4	+ 2	+ 18
四塩化炭素	+ 8	+ 4	+ 27

1) デュボン社製フッ素ゴム

2) 信越化学工業製フロロシリコンゴム

【0073】

※ ※ 【表4】

低温特性 (ゲーマンねじり試験)

	組 成 物 I	バイトンE-60C ¹⁾	KE951 ²⁾
T ₂	-10℃	-6℃	-41℃
T ₅	-36℃	-11℃	-43℃
T ₁₀	-44℃	-14℃	-44℃
T ₁₀₀	-50℃	-20℃	-50℃

1) デュボン社製フッ素ゴム

2) 信越化学工業製シリコンゴム

【0074】

【表5】

透湿性 (CUP 法)

サ ン プ ル	透 湿 度
組成物 I	4
KE951 ¹⁾	100
バイトン GFLT ²⁾	4
FE251 ³⁾	50

条件 B: 40℃ - 90% RH; 単位: g/m²・24Hr

1) 信越化学工業製シリコーンゴム

2) デュポン社製フッ素ゴム

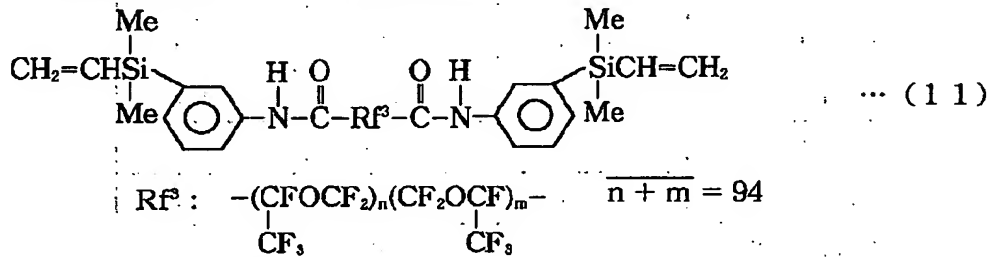
3) 信越化学工業製フロロシリコーンゴム

【0075】【実施例 2】実施例 1 のポリマーの代わりに下記式 (11) で示されるポリマー (粘度 21000 c s、平均分子量 16000、ビニル基量 0.013 モル/100 g) を使用し、実施例 1 の含フッ素環状水素*

*シロキサン 16.3 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様に組成物を調製し、硬化シートを作成した。

【0076】

【化 21】



【0077】得られた硬化シートの試験片を切り取り、上記と同様に物性を測定したところ、以下に示す結果を得た。

【0078】

硬さ (JIS-A) 33
 伸び (%) 410
 引っ張り強さ (kgf/cm²) 32

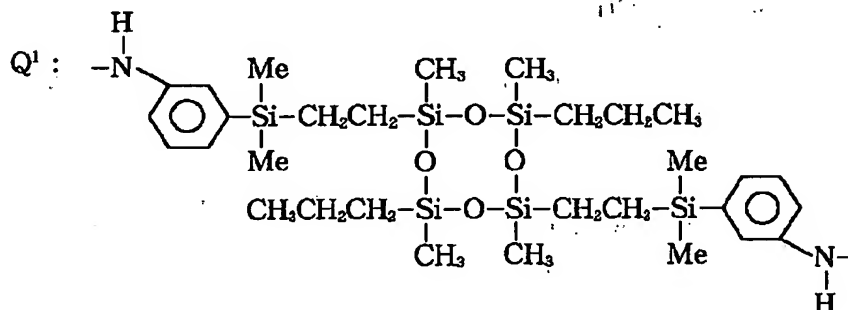
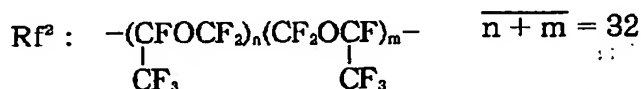
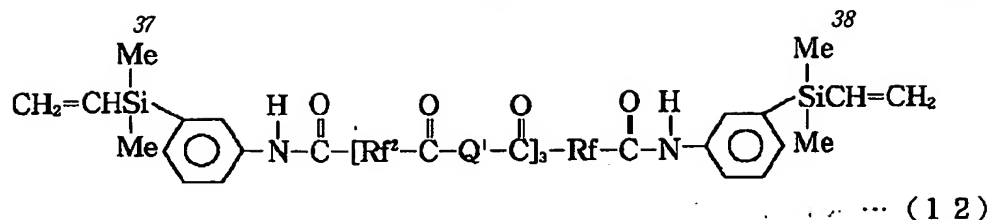
30

に下記式 (12) で示されるポリマー (粘度 128600 c s、平均分子量 23000、ビニル基量 0.009 モル/100 g) 100 重量部を使用し、実施例 1 の含フッ素環状水素シロキサン 11.6 重量部を使用した以外は実施例 1 と同様に組成物を調製し、硬化シートを作成した。

【0080】

【化 22】

【0079】【実施例 3】実施例 1 のポリマーの代わり



【0081】得られた硬化シートの試験片を切り取り、上記と同様に物性を測定したところ、以下に示す結果を得た。

【0082】

硬さ (JIS-A) 31

伸び (%) 390

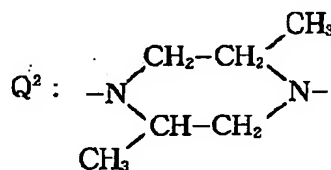
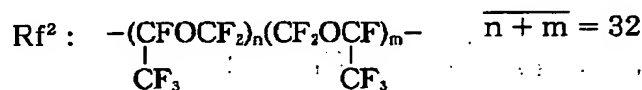
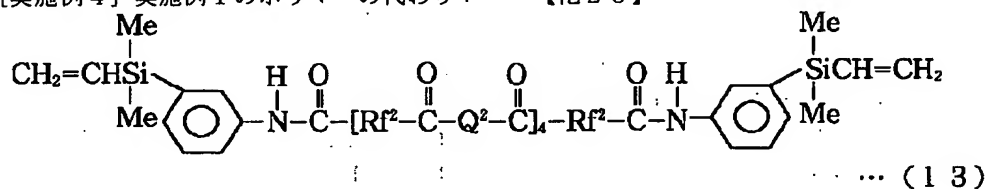
引っ張り強さ (kgf/cm²) 40

【0083】【実施例4】実施例1のポリマーの代わり*

*に下記式(13)で示されるポリマー(粘度65100 c s、平均分子量27640、ビニル基量0.007モル/100g)100重量部を使用し、実施例1の含フッ素環状水素シロキサン9.0重量部を使用した以外は実施例1と同様にして組成物を調製し、硬化シートを作成した。

【0084】

【化23】



【0085】得られた硬化シートの試験片を切り取り、上記と同様に物性を測定したところ、以下に示す結果を得た。

【0086】

硬さ (JIS-A) 35

伸び (%) 450

引っ張り強さ (kgf/cm²) 49

【0087】

【0088】

【0089】

【0090】

【0091】

【0092】

【0093】【参考例1】下記式(16)で示される両末端に酸フロライド基を有する化合物1000gを攪拌50棒、温度計、ジムロート、滴下ロートを付した1リット

39

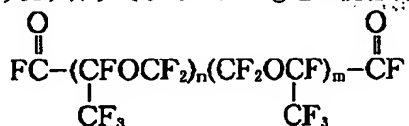
40

ルの四つ口フラスコ内に仕込み、攪拌しながら滴下ロー
トより下記式 (17) で示されるビニルシリルアニリン
72.0 g とトリエチルアミン 44.8 g との混合物を *

* 20℃にて滴下した。

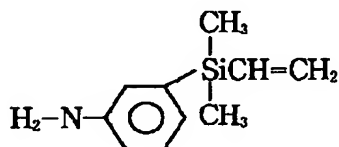
【0094】

【化25】



$$\overline{n+m} = 32$$

... (16)



... (17)

【0095】滴下後に60℃にて反応を2時間行い、反
応混合物を加圧濾過して得られた濾液を120℃/3 m
mHgで減圧ストリップしたところ、淡黄色透明な液状
化合物989.5 g が得られた。

【0096】得られた化合物は、粘度9500 cs (2
5℃)、比重1.829 (25℃)、屈折率1.325
8 (25℃) であった。この化合物をIR測定した結
果、以下に示す吸収が認められた。

【0097】

【化26】

※

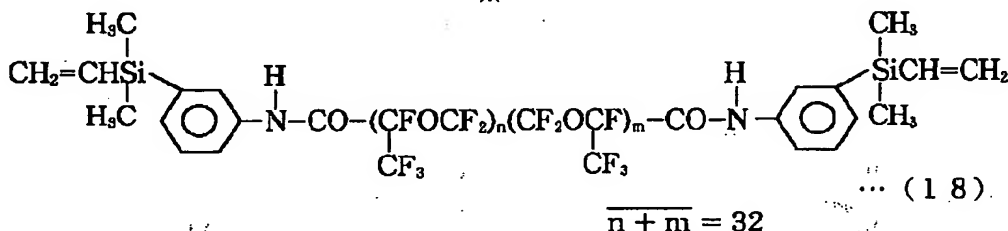
1100~1320 cm⁻¹ ν_{C-F}1715 cm⁻¹ ν_{C=O}

【0098】また、この化合物のビニル基量を定量した
ところ、0.035モル/100 g であり、得られた化
合物は、下記構造式 (18) で示される有機フッ素化合
物のポリマーであることが確認された。

20 【0099】

【化27】

※



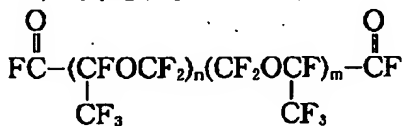
... (18)

【0100】【参考例2】下記式 (19) で示される両
末端に酸フロライド基を有する化合物500 g を攪拌
棒、温度計、ジムロート、滴下ロードを付した500 m
l の四つ口フラスコ内に仕込み、攪拌しながら滴下ロー
トより上記式 (17) で示されるビニルシリルアニリン★

30★12.4 g とトリエチルアミン7.7 g との混合物を2
0℃にて滴下した。

【0101】

【化28】



$$\overline{n+m} = 94$$

... (19)

【0102】滴下後に60℃にて反応を2時間行い、反
応混合物を加圧濾過して得られた濾液を120℃/3 m
mHgで減圧ストリップしたところ、淡黄色透明な液状
化合物469.4 g が得られた。

【0103】得られた化合物は、粘度21000 cs
(25℃)、比重1.884 (25℃)、屈折率1.3
136 (25℃) であった。この化合物をIR測定した結
果、以下に示す吸収が認められた。

【0104】

【化29】

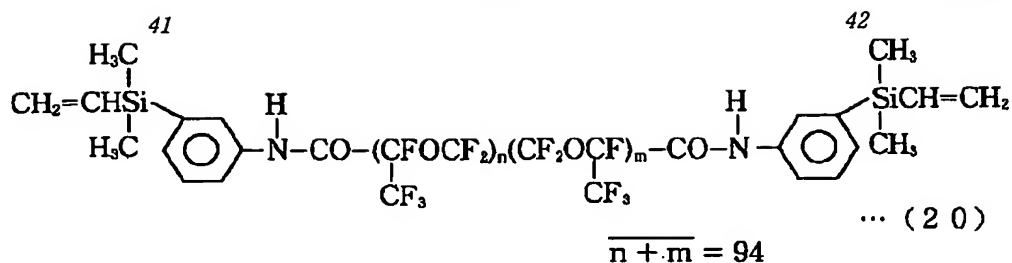
40

1100~1320 cm⁻¹ ν_{C-F}1710 cm⁻¹ ν_{C=O}

【0105】また、この化合物のビニル基量を定量した
ところ、0.013モル/100 g であり、得られた化
合物は、下記構造式 (20) で示される有機フッ素化合
物のポリマーであることが確認された。

【0106】

【化30】



フロントページの続き

(72)発明者 松田 高至
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10
 信越化学工業株式会社 シリコン電
 子材料技術研究所内

(72)発明者 山本 靖
 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10
 信越化学工業株式会社 シリコン電
 子材料技術研究所内

(56)参考文献 特開 平 8 - 104862 (J P , A)
 特開 平 6 - 271765 (J P , A)
 特開 平 6 - 234923 (J P , A)
 特開 平 6 - 256500 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B 名)
 C08L 71/00 - 71/02
 C08L 83/00 - 83/16
 C08G 65/32